

課題番号 : 2019A-E06
 利用課題名 (日本語) : 大環状化合物、三脚状分子、分子集合体による金属抽出の配位構造解明
 Program Title (English) : Elucidation of complex structures of metal ions with macrocyclic and tripodal compounds, and molecular aggregates
 利用者名 (日本語) : 大渡啓介¹⁾, 佐藤太亮¹⁾, 吉原努¹⁾
 Username (English) : K. Ohto¹⁾, T. Sato¹⁾, T. Yoshihara¹⁾
 所属名 (日本語) : 1) 佐賀大学理工学部
 Affiliation (English) : 1) Faculty of Science and Engineering, Saga University
 キーワード : 錯体構造、大環状化合物、三脚状分子、分子集合体、溶媒抽出

1. 概要 (Summary)

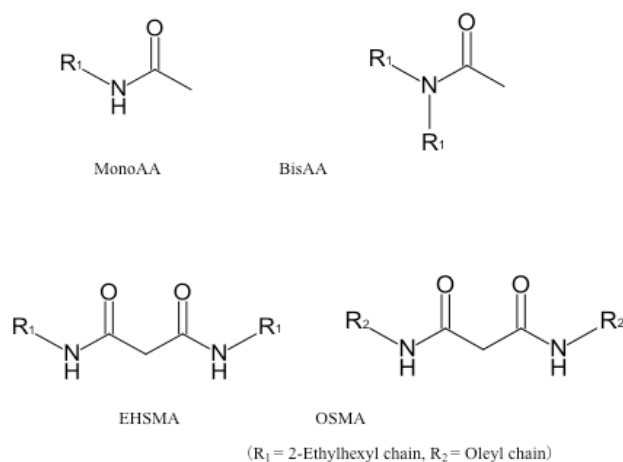
大環状化合物であるカリックス[4]アレーン誘導体やフェノール型三脚状分子と希土類金属イオンや、分子集合体としての高濃度の2級アミド化合物と貴金属との錯体構造解明のために、放射光を用いた測定を行った。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

カリックスアレーンなどの大環状化合物やアルキルトリメチロールなどの三脚状分子を骨格とする各種誘導体は様々な構造効果により、対応するモノマー誘導体や単脚状誘導体と比較して、著しく高い抽出性能を有しているが、希土類金属群の相互分離についてはその構造効果が正に寄与していない。また、高濃度の2級アミド化合物による白金やパラジウムの抽出について、酸濃度が異なることで、錯形成している部位が異なることが示唆されているが、明確な情報が得られていない。本研究では、大環状化合物、三脚状分子や分子集合体と金属との錯形成構造について明らかにすべく検討を行うことを目的とする。長期的には、より優れた抽出試薬などの分離剤の分子設計への適用を目的とする。

大型放射光施設 (No. 6, BL22XU、実験ハッチ3、RI 実験棟) の XAFS 測定装置を用いて、大環状化合物や三脚状分子を含むクロロホルム相と希土類金属イオンを含む pH 領域の水相を溶媒抽出法に基づいて接触させ、溶媒抽出前後の金属イオン周辺元素の配位状態について透過法による測定を行った。また、白金族系の測定では、白金とパラジウム水溶液はヘキサクロロ白金(IV)酸・六水和物と塩化パラジウムをそれぞれ 0.1 M と 5 M 塩酸溶液に溶解したものを用いた。抽出試薬は、カリックス[4]アレーンテトラ酢酸、フェノール型三脚状分子、ならびに用いた 2 級アミド化合物として、*N*-(2-ethylhexyl) acetamide (MonoAA)、*N,N*-(2-ethylhexyl)acetamide (BisAA)、*N,N'*-[(*Z*)-octadec-9-enyl] propanediamide (OSMA) と *N,N'*-(2-ethylhexyl)propanediamide (EHSMA) を用いた。構造式を Fig.1 に示す。

Fig.1 2 級アミド化合物の構造式



抽出錯体試料は、0.1 M Pt(IV) と 0.05 M の Pd(II) を含む 0.01 と 5 M 塩酸溶液から 1 M の MonoAA, BisAA, OSMA と EHSMA を含む有機溶液(ドデカン/2-エチルヘキサノール=8/2 vol%)へ Pt(IV)と Pd(II)を抽出したものをを用いた。解析は Athena, Demeter system(Ver. 0.9.26)にて行った。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

希土類金属の測定では、測定試料の希土類金属濃度および抽出試薬濃度が低かったために得られたシグナルが小さく、ノイズであるかの判定が困難であった。また、ノイズを低減させるために測定時間・積算回数を増やしフーリエ変換を行ったが歪なピークが得られ、シグナルによるピークであるかの判定には至らなかった。

白金の測定では、白金族系の測定では、各抽出試薬による 0.1 M 塩酸溶液中 Pt(IV)抽出後の白金抽出錯体に関する Pt-EXAFS のフーリエ変換図を Fig. 2 に示す。2 Å 付近のピークは、Pt-Cl 由来である。2 級ジアミド型抽出試薬である OSMA と EHSMA の白金抽出錯体は、2 級アミドプロトンと白金クロロアニオンが弱い相互作用をし、外圈的配位により形成することが示唆された。これに対し、2 級モノアミド型抽出試薬である MonoAA と 3 級ア

ミド型抽出試薬である BisAA の白金抽出錯体は、Pt-Cl のピークの減少が確認されたので、抽出機構が異なることが示唆された。

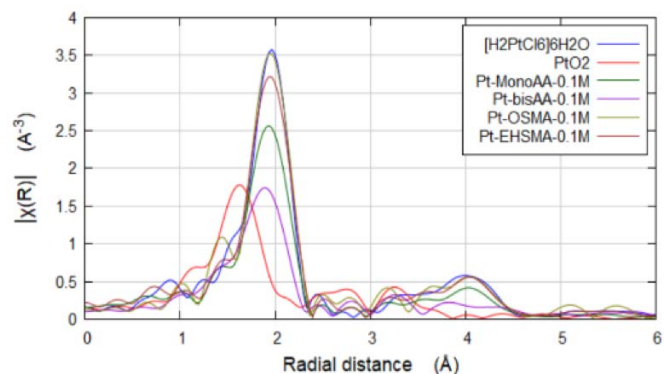


Fig. 2 各抽出試薬による 0.1 M 塩酸溶液中における Pt(IV)抽出後の白金抽出錯体に関する Pt-EXAFS のフーリエ変換図

各抽出試薬による 5 M 塩酸溶液中 Pt(IV)抽出後の白金抽出錯体に関する Pt-EXAFS のフーリエ変換図を Fig. 3 に示す。塩酸高濃度条件より、抽出試薬 MonoAA, BisAA と EHSMA の白金抽出錯体は、アミドのカルボニル酸素原子にオキソニウムイオンが相互作用し、これに白金クロロアニオンも相互作用することで錯体を形成することが示唆された。しかし、OSMA は Pt-Cl のピークの減少が確認されたので、抽出機構が異なることが示唆された。

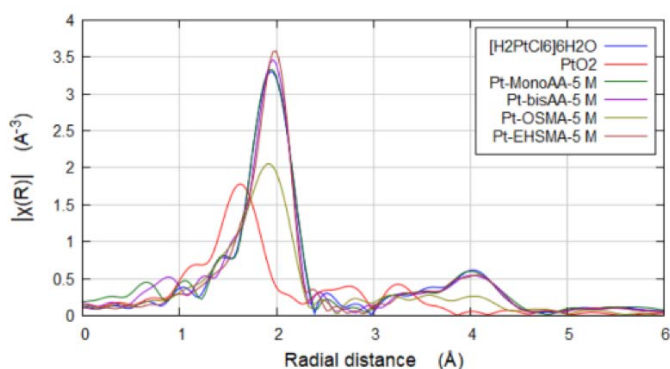


Fig. 3 各抽出試薬による 5 M 塩酸溶液中における Pt(IV)抽出後の白金抽出錯体に関する Pt-EXAFS のフーリエ変換図

パラジウムの測定では、各抽出試薬による 0.1 M 塩酸溶液中 Pd(II)抽出後のパラジウム抽出錯体に関する Pd-EXAFS のフーリエ変換図を Fig.4 に示す。1.8 Å 付近のピークは Pd-Cl 由来であり、ピークの減少が確認された。よって、パラジウム抽出錯体は、アミドの

カルボニル酸素原子とパラジウムクロロアニオンの配位子交換で内圈的配位をし、錯体を形成することが示唆された。

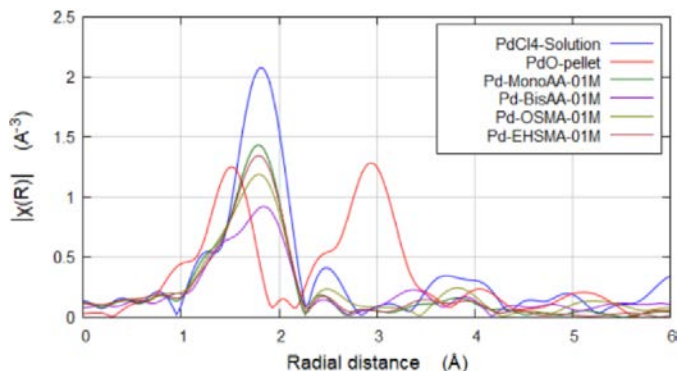


Fig. 4 各抽出試薬による 0.1 M 塩酸溶液中における Pd(II)抽出後のパラジウム抽出錯体に関する Pd-EXAFS のフーリエ変換図

さらに、各抽出試薬による 5 M 塩酸溶液中 Pd(II)抽出後のパラジウム抽出錯体に関する Pd-EXAFS のフーリエ変換図を Fig. 5 に示す。上記と同様、塩酸高濃度条件であるので抽出試薬 MonoAA, BisAA, OSMA と EHSMA のパラジウム抽出錯体は、アミドのカルボニル酸素原子にオキソニウムイオンが相互作用し、これにパラジウムクロロアニオンも相互作用することで錯体を形成することが示唆された。

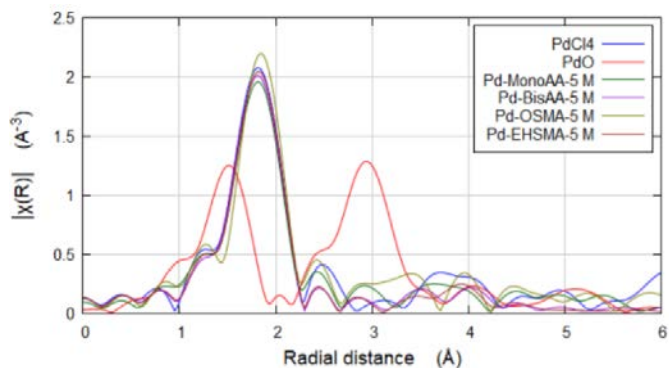


Fig. 5 各抽出試薬による 5 M 塩酸溶液中における Pd(II)抽出後のパラジウム抽出錯体に関する Pd-EXAFS のフーリエ変換図

今後は、光学的分析などを行い、それらの結果を踏まえながら抽出機構解明の研究を行っていきたい。

4. その他・特記事項 (Others)

謝辞 XAFS 測定においては、日本原子力研究開発機構の塩飽秀啓先生に支援を受けた。